

(19) Japanese Patent Office (JP) (12) **PATENT PUBLICATION** (A) (11) Patent publication number

Patent Publication Hei 9-291260

(43) Publicized date: Heisei 9th year (1997) November 11

(51)Int.Cl. ⁶	ID Code	Office control number	FI		Location to show technology
C09J 7/00	JHM		C09J 7/00	JHM	
	JHH			JHH	
	JHL			JHL	
9/02	JAS		9/02	JAS	
11/00	JAU		11/00	JA	

Examination request: has not been requested

Number of claims: 7 (total 7 pages)

(21) Application number:
Patent Application Hei 8-105270
(22) Date of filing:
Heisei 8th year (1996) April 25

(71) Applicant: 000004455
Hitachi Chemical Co., Ltd.
2-1-1 Nishishinjuku, Shinjuku,
Tokyo
(72) Inventor: Tsukakoshi, Kou
Hitachi Chemical Co.Ltd. Goshomiya
Plant, 1150 Goshomiya Oaza, Shimo
date shi, Ibaraki Prefecture
(72) Inventor: Matsuda, Kazuya
Hitachi Chemical Co.Ltd. Goshomiya
Plant, 1150 Goshomiya Oaza, Shimo
date shi, Ibaraki Prefecture
(72) Inventor: Kobayashi, Koji
Hitachi Chemical Co.Ltd. Goshomiya
Plant, 1150 Goshomiya Oaza, Shimo
date shi, Ibaraki Prefecture
(74) Attorney: Wakabayashi, Kunihiko
continued to the last page

(54) [Title of the invention] Adhesive composition or film form adhesive and connecting component composed of the adhesive

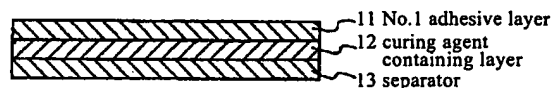
component, in a reactive adhesive composition made of curing agent and more than two kinds of reactive adhesive components.

(57) [Summary]

[Objective]

[Means to solve problem]

Adhesive composition or film form adhesive made by isolating No. 1 adhesive composition having the highest reactivity with curing agent, from other connecting components having less reactivity with the said curing agent compared to the No.1 adhesive



[Claims]

[Claim 1] Adhesive composition or film form adhesive made by isolating No. 1 adhesive composition having the highest reactivity with curing agent, from other adhesive components having less reactivity with the said curing agent compared to the No.1 adhesive component, in a reactive adhesive composition made of curing agent and more than two kinds of reactive adhesive components.

[Claim 2] Adhesive composition or film form adhesive described in Claim 1 which is formed by making No.1 adhesive component having highest reactivity with curing agent, into micro capsule and including into other adhesive component which has less reactivity compared to the No. 1 adhesive component.

[Claim 3] Multi layer structured, film form adhesive described in Claim 1 or 2 made by forming a layer containing curing agent on one surface and forming a layer containing No.1 adhesive component which has highest reactivity with curing agent on the other surface.

[Claim 4] Adhesive composition or film form adhesive described in Claim 1, 2 or 3 of which curing agent is imidazole group and adhesive component of No.1 is amino compound.

[Claim 5] Adhesive composition or film form adhesive described in any of Claim 1 through 4 of which curing agent is cationic, thermally polymerizing initiator and No.1 adhesive is alicyclic epoxy compound.

[Claim 6] Adhesive composition described in any of Claim 1 through 5 of which adhesive component which is less reactive with curing agent is bisphenol type epoxy resin.

[Claim 7] Connecting component containing 0.1 to 20 volume % electronically conductive particles to the adhesive composition or film form adhesive described from Claim 1 through 6

[Detailed Explanation of the invention]

[0001]

[Technical field where invention belongs]

This invention relates to adhesive composition or film form adhesive and connecting component which have excellent shelf life and fast curing property at low temperature.

[0002] Isolating the curing agent by micro capsule in order to accommodate contradictory properties of shelf life and fast curing, has been traditionally performed. Micro capsule type curing agent having amine group, curing agent as a core material and isolating its surface with polyurethane type, covering material, is dispersed into epoxy resin and the micro capsule is broken by the energy from heating and pressuring or heating, pressuring and ultra sound at the time of use and curing reaction of epoxy resin is initiated by contacting curing agent and epoxy resin or making into one body. In this case, unless a method to break (capsule) is provided, curing agent and epoxy resin do not basically tend to make contact and storing property is excellent. For such micro capsule type curing agents, as shown in Patent Publication of Toku Kai Shou 60-99179 and 64-70523, for example, the curing agent wherein epoxy resin and imidazole type derivative are reacted and the surface is turned to inactive by isocyanate compound and the surface of amino compound is reacted with epoxy resin and turned to inactive, are known.

[0003] For the application of adhesive composition which has excellent shelf life and quick curing as mentioned above, there is a connecting component in electronic parts of such as liquid crystal panel and IC chip wherein adhesive is placed between the two opposing electrodes and both electrodes are connected. In this case, one which obtains electrical connection into the direction of the thickness of adhesive by the pressure (Patent publication Toku KaiShou 55-104007, for example) and one which

gains electrical connection by the contact of uneven surfaces of electrodes by adding pressure at the time of bonding without using electrically conductive particle (Patent publication Toku Kai Shou 60-262430) are known. For the adhesive of connecting components, reactive adhesive which cures with the energy such as heat, ultra violet beam and electron beam and which has excellent durability in heat and moisture in order to maintain the reliability of connecting parts of very small electrodes.

[0004] Demand for compatibility of long shelf life and fast curing which is needed in contacting components has been increased by the significant advance of recent automation of bonding work. For example, the shelf life is more than two months at room temperature which is the atmosphere where bonding work is performed, compared to the traditional shelf life in refrigeration or freezing. Also, fast curing property is traditionally about 20 seconds at 170 °C, however short time curing which is less than 10 seconds at 170 °C is required from the standpoint of improving productivity. Furthermore, there is a strong requirement for low temperature and short time curing such as less than 20 seconds at 130 °C.

When low temperature curing is possible, it is effective in preventing heat damage in the peripheral component in such as liquid crystal and oriented film and also important in preventing dislocation of electrode at the time of bonding by thermal expansion of substrate of such as plastic film and glass epoxy. That means compatibility of shelf life and fast curing at low temperature is required recently, however it became difficult to handle by the method of traditional micro capsule type. This invention was realized by considering such situation and it is to provide adhesive composition or film form adhesive and connecting components which uses the adhesive.

[0005]

[Means to solve the problems] This invention relates to adhesive composition or film form adhesive made by isolating No. 1 adhesive composition having the highest reactivity with curing agent, from other adhesive components having less reactivity with the said curing agent compared to the No.1 adhesive component, in a reactive adhesive composition made of curing agent and more than two kinds of reactive adhesive components, and adhesive composition made by making No.1 adhesive component having highest reactivity with curing agent, into micro capsule and isolating and including into other adhesive component which has less reactivity compared to the No. 1 adhesive component or, multi layer structured, film form adhesive made by forming curing agent containing layer on one surface and forming No.1 adhesive component containing layer which has highest reactivity with curing agent on the other surface.

[0006]

[Embodiment example of the invention] For preferable embodiment example, this invention relates to adhesive composition or film form adhesive of which curing agent is imidazole group and adhesive component of No.1 is amino compound or adhesive composition or film form adhesive of which curing agent is cationic, thermally polymerizing initiator and No.1 adhesive is alicyclic epoxy compound. This invention includes connecting component containing 0.1 to 20 volume % electronically conductive particles to the adhesive composition or film form adhesive.

[0007] Micro capsule which is a preferable method of separation of this invention is explained by referring Figure 1 and 2. Figure 1 are cross sectional, schematic drawings of micro capsule used in this invention. In micro capsule 3, core 1 is No. 1 adhesive component having (explained in detail, later) the highest reactivity with

curing agent of which entire surface is covered by covering layer 2 and the core 1 is essentially isolated from outside environment.

[0008] Covering layer 2 is not especially limited and it is made of polymer substance such as polystyrene, gelatin, and polyisocyanate, inorganic substance of such as calcium silicate and thin metal of such as nickel and copper. For the method of forming a covering layer 2, publicly known physical and/or chemical and general method such as solvent evaporation method, spray dryer method, coacervation method, interfacial polycondensation method and in situ polymerization method.

[0009] Figure 2 is a cross sectional view of a schematic which shows one example of adhesive composition of this invention.

[0010] For curing agent 4, there are imidazol group, onium salt group, hydrazide group, boron trifluoride-amine complex, amine imide, polyamine salt, dicyanodiamide and their modifiers and these are used by itself or as a mixed body of more than two kinds. These are called as catalyst type curing agent or thermal polymerization initiator of so called ionic polymerization such as anionic or cationic polymerization type and they are preferable because long shelf life and fast curing can be easily obtained and consideration for chemical equivalent is not necessary. In addition to these, polyamines, polymercaptan, polyphenol and anhydride and above mentioned catalyst type curing agent can be used together. Among those, the one with anion type imidazol group is non metallic group and hardly causes electro corrosion and it is especially preferable from the point of reactivity and reliability in connection. Also, cationic type onium salt is similarly employed preferably because of extremely fast curability.

[0011] For examples of imidazol group curing agent, imidazol, 2-methyl imidazol,

2-ethyl-4-methyl imidazol, 2-undecyl imidazol, 2-hepta decyl imidazol, 2-phenyl imidazol, 1-cyanoethyl-2-methyl imidazol, 1-cyano ethyl-2-ethyl-4-methyl imidazol, 1-cyano ethyl-2-undecyl imidazol, 1-cyano ethyl-2-undecyl imidazolium·trimeritate, 2-phenyl imidazolium·isocyanurate, 2,4-diamino-6-{2-undecyl imidazolyl-(1)}-ethyls-triazine are listed.

[0012] For onium salt group, sulfonium salt such as p-hydroxyphenyl benzyl methyl sulfonium salt, P-hydroxyphenyl-p-nitrobenzyl methyl sulfonium salt, p-acetoxy phenyl benzyl methyl sulfonium salt, P-methoxy carbonyl phenyl benzyl methyl sulfonium salt are listed.

[0013] More preferable form of embodiment of this invention which requires contradictory properties of long shelf life and fast curing at low temperature is being micro capsule type which has these curing agent as core (material) and covered with polymer substance such as polyurethane group and polyester group, thin metal film of such as Ni and Cu and inorganic substance such as calcium silicate.

[0014] Reactivity with the said curing agent of this invention is displayed by the active temperature which is shown at the peak temperature when heated from a room temperature at the rate of 10°C per minutes by using DSC(differential scanning calorimeter) using any specimen mixture of adhesive component and curing agent.

[0015] The core 1 in micro capsule 3 is No.1 adhesive component having the highest activity with curing agent. For these, there are such as mercapto compound and polyamide compound, water and acid. As a general guide line for selection, the one which activates quickly even at room temperature when mixed with No.2 adhesive component is desirable and as mentioned in the following, the one which shows especially quick curing to the curing agent, is more preferable.

[0016] When curing agent is imidazole group, preferable No. 1 adhesive component is amino compound. For amino compound, glycidyl amine resins such as triglycidyl-p-amino phenol, triglycidyl isocyanurate, tetra glycidyl methaxylene diamine, tetra glycidyl amino phenyl methane, tetraglycidyl-1-3-bis amino methyl cyloxane, diglycidyl aniline, diglycidyl ortho toluidine, hexaglycidyl mesitylene triamine, silane coupling agent such as γ -amino propyl triethoxy silane, N- β (amonoethyl) γ -amino propyl trimethoxy silane, γ -ureido propyl triethoxy silane, silane coupling agent such as isopropyl(dodecyl benzen sulfonyl)4-aminobenzene sulfonyl titanate, isopropyl isostearoyl di-4-amino benzoil titanate are listed for examples.

[0017] When curing agent is onium salt group which is cationic thermal polymerization initiator, alicyclic epoxy compound is preferable as No.1 adhesive component. Alicyclic epoxy compound has alicyclic group in its molecule and it is a compound wherein a part of alicyclic group radical is turned to epoxy. For example, alicyclic epoxy resins of such as vinyl cyclohexene di-epoxide, vinyl cyclohexene mono epoxide, 3,4-epoxy cyclohexyl methyl-3,4-epoxy cyclohexene carboxylate and coupling agent such as β -(3,4epoxy cyclohexyl)ethyl trimethoxy silane are preferable. In addition to this, ester compounds and polyamines are listed as examples.

[0018] For other No.2 adhesive component which is less reactive with curing agent used in this invention, epoxy resin is representative. Epoxy resin is represented by bisphenol type epoxy resin induced from epichlorohydrine and bis phenol A, F and D and epoxy novolac resin induced from epichlorohydrine and phenol novolac and cresol novolac and additionally, several kinds of epoxy compounds which have more than two oxilane group in a molecule of

such as glycidyl ester, alicyclic, heterocyclic, fluoro-bromide and fluoro-epoxy. These can be used by itself or combined for more than two kinds. It is preferable to use high purity epoxy resin which has reduced non-purity ion (such as Na^+ , Cl^-) and hydrolysis chlorine to less than 300 ppm in order to prevent electro-corrosion and electron migration.

[0019] Among the epoxy resin mentioned above, bis-phenol type epoxy resin is preferable because different grades of molecular weight is widely available and any adhesiveness and reactivity can be established. Among these, bisphenol F type epoxy resin is the most preferable because the viscosity is especially low so that flowability can be set in a wide range and tackiness can be easily obtained because it is liquid.

[0020] In addition to these, thermoplastic resin, filler, softener, accelerator, anti aging agent, coloring agent, flame retardant, thixotropic agent, coupling agent, phenol resin, melamine resin, curing agent such as isocyanate and catalyst may be included. Among all, filler such as conductive particle and silica and coupling agent of silane, titan, chrome, zirconium, and aluminium group are especially useful. For coupling agent, epoxy group and isocyanate group containing one are especially preferable from the point of improving adhesiveness.

[0021] Thermoplastic resin is used for improving film formation and reworking performance depending on the need. High molecular weight epoxy resin containing phenoxy resin, polyvinyl acetal, polysulfone, polyester, polyurethane, polyamide, polyimide, polycarbonate, polyether, polysiloxane, polyether imide, polyvinyl, epoxy acrylate and several kinds of thermoplastic elastomer such as styrene for example, are applicable and the mixture or copolymer of these may be used. The molecular weight of these thermoplastic

resin is preferably more than 2,000 from the point of film formation. Also, the rate contained in the composition should be as little as possible if film can be formed and preferably, it is less than 50 weight %.

[0022] Among these, phenoxy resin which is a preferable embodiment form is explained. Phenoxy resin is a high molecular weight epoxy resin having more than 10,000 molecular weight and it is compatible with epoxy resin because the structure is similar to epoxy resin and it has good adhesive property. Larger the molecular weight, easier the film formation property and melt viscosity can be set in a wide range depending of the volume added, which affects the flowability at the time of adhesion. Compared to the general phenoxy resin induced from bis-phenol A, the one which was induced from bis-phenol F is more preferable because of compatibility and easy control of flowability.

[0023] For tackifier used for this invention as needed, there are natural resin such as rosin and terpene, aliphatic group, aromatic group, cumarone-indene and polymer group resin such as styrene group, condensation group resin such as phenol and xylene group and also their modified forms and derivatives. These can be used independently or mixed for more than two kinds. Their solids with a softening point of higher than 40°C is preferable from the point of increasing cohesion of the adhesive group.

[0024] For electrically conductive particles, there are metal particles of Au, Ag, Ni, Cu and solder and carbon, also, non-electrically conductive glass, ceramic and plastic which are covered with the film of above mentioned electrically conductive layer, can be used. When plastic is used as the core and in case of thermo fusing metal particle, contacting area with the electrode at the time of bonding is increased and reliability would also rise due to the deformation from the heat and pressure, therefore, they are prefer-

able. Electrically conductive particle can be made to be evenly conductive by choosing its volume to be 0 to 30 volume %, preferably more than 20 volume % to adhesive composition and also, they can be anisotropic conductive which is conductive to the direction of the thickness by making into 0.1 to 20 volume %. Also, insulation layer which melts at the time of adhesion, can be formed on the surface of these particles.

[0025] The adhesive composition of this invention is useful as one solution type adhesive especially as film form adhesive. In this case, adhesive composition obtained from above examples is liquefied by making into solvent or dispersion liquid in case of emulsion and formed on a separator such as release paper or formed on the separator by soaking above mentioned mixed solution on the substrate such as non-woven cloth and dried at a lower temperature than active temperature of the curing agent and the solvent and dispersed liquid can be removed.

[0026] In case of film form adhesive, a multi layer with layers containing and not containing electrically conductive particles and a multi layer having difference in curing ability and reworking performance, are possible. If it is in film form, it has an advantage because continuous formation with even thickness is available to enable designing of automated bonding work to improve workability of bonding, thus it is preferable. Other method of isolation in film form adhesive of this invention is explained by referring to Figure 3 through 5. Figure 3 through 5 are film form adhesives made by separating No.1 adhesive layer 11 which is a layer containing No.1 adhesive component having high reactivity with a layer 12 containing curing agent. In Figure 3 and 4, a layer 12 containing curing agent is formed on one surface and a layer 11 containing No.1 adhesive component having the highest reactivity with curing agent is

formed on the other surface and film form adhesive of multi layer structure is obtained. In this case, a method to make the layer 12 containing curing agent and the layer 11 of No.1 adhesive to be incompatible is preferable from the point of improving storage .

[0027] As in Figure 4, either curing agent containing layer 12 or adhesive layer 11 of No.1 can be formed on a releasable separator 13. Furthermore, as in Figure 5, when a layer containing curing agent is formed on one surface of film 14 which melts by heat, and a layer containing adhesive No.1 which has the highest reactivity with curing agent is formed on the other side, film 14 is existent as a shielding layer and this is preferable. In this case, each component becomes into one body and reacts by bonding at a temperature higher than the melting temperature of film 14, however, they are isolated at the temperature lower than the melting temperature and good storage property is obtained as well.

[0028] Circuit which used the adhesive composition obtained by this invention and connection of electrode are explained. This is a bonding method of electrodes wherein adhesive composition is formed between the opposing electrodes on the substrate and contacting of both electrodes and bonding between substrates are obtained by adding heat and pressure. For the substrate to form electrode, each combination of complex body of inorganic substance such as semiconductor, glass and ceramic, organic substance such as polyimide and polycarbonate and glass/epoxy can be applied.

[0029] This invention enables to realize combination of contradictory properties of long time storage and fast curing at low temperature, which was traditionally done with difficulty, by isolating No.1 adhesive component having the highest reactivity with curing agent from other adhesive component. Adhesive component of No.1 has the highest reactivity with curing agent

and reaction proceeds at a great degree and affect the entire reactive group as an explosive initiator, and the entire reactivity of the composition improves significantly. And in case the method of isolation is micro capsule, it is an adhesive composition wherein adhesive component of No.1 having the highest reactivity with curing agent is made into micro capsule, and this micro capsule is contained in the component of No.2 adhesive which has less reactivity with the said curing agent compared to the No.1 adhesive, and dispersibility to the composition or film form adhesive is good because it is micro capsule and even reaction and stable property are obtained. In the traditional method wherein only curing agent is made into micro capsule, when considering the drawback of the covering layer, introduction of adhesive component No.1 having the most reactivity with curing agent has been difficult industrially to satisfy long time storage and fast curing at low temperature, however, this is realized by this invention. Also, if curing agent is made into micro capsule, which is a favorable form of this invention, even stronger effect of this invention which is a long time storage and fast curing at low temperature, can be expected. Furthermore, when isolating method is realized by separating adhesive layer 11 of No.1 which is a layer containing adhesive component of No.1 having the most reactivity with a layer 12 containing curing agent, continuous manufacturing with a constant thickness is possible and productivity is high because cumbersome process of such as making into micro capsule is not necessary.

[0030]

[Embodiment Example] Following is the explanation of this invention according to the Embodiment Examples

[0031] Embodiment Example 1

(1) Manufacturing of micro capsule
20 ml solution of 0.5 % dichloromethane of polystyrene was prepared and added with A-

1120 (γ -aminopropyl trimethoxy silane, brand name, Nippon Unica Co.) and 10 ml of 1 % aqueous solution and stirred at high speed and emulsified. In a separate container, 300 ml of 1 % divinyl benzen aqueous solution was put and the previously emulsified solution was added and stirred for 8 hours at 40°C and dichloromethane was evaporated. By the drying method in liquid mentioned above, micro capsule of particle diameter of 10 μ m which has core of A-1120 covered with polystyrene on the surface (cross linked by divinyl benzene) was obtained.

(2) Manufacturing of composition

The micro capsule obtained in (1) (abbreviated as 1120 capsule) and Epicoat YL-980 (bis-phenol A type, high purity liquid epoxy resin, hydrolyzing chlorine ion 150 ppm, brand name, made by Yuka Shell Epoxy Co., abbreviated as 980) and latent curing agent Novacure 3742 (master batch type curing agent of which core was imidazole modifier and surface was covered by polyurethane type covering film and average particle diameter size was 2 μ m, was dispersed into liquid epoxy resin ;the ratio of curing agent/epoxy resin was 1/2, active temperature was 132°C, made by Asahi Chemical Industries Ltd. brand name, abbreviated as 3742) were mixed at the rate of solids of 10/50/40/0.5 respectively in the order described above* and the composition was obtained. (Embodiment Example 1). To 100 weight parts composition of Embodiment Example 1, two volume parts electrically conductive particle (having thin metal layer on the surface of styrene-divinyl benzene copolymer resin sphere of average diameter of particle 5 μ m, abbreviated as pla) were added and stirred and a composition was obtained. (Embodiment Example 2).

**Translator's note; it seems like one more item is missing from the sentence.*

(3) Evaluation

By using this composition, flexible circuit board (FPC) having thin tin layer on the copper circuit of 30 line width, 60 μ m pitch and 20 μ m thickness and glass plate of 0.7 mm thick having thin layer of indium oxide (ITO) on its entire surface are connected in the width of 2 μ m at 130°C-20Kg/cm²-20 seconds. In this case, composition was coated and formed beforehand by silk screen on the connecting part ITO so that thickness became 20 μ m. As the composition had no solvent, drying after formation was not necessary. Reliability was increasing ratio over initial contacting resistance after 85°C, 85% RH-1000h, and ratio before and after processing by $x+3\sigma$ of 200 points of FPC adjacent circuit is two times of less was regarded to be good. For storage, above mentioned reliability was evaluated after storing at normal temperature (25°C) and if no change was seen after 2 months, the evaluation was regarded to be good.)

(4) Result

In Embodiment Example 1 through 2 connections were at low temperature at 130°C and in any case reliability was excellent and both the shelf life and reliability were satisfied. In case of Embodiment Example 1, as the composition had no solvent, it was in liquid form at a room temperature and as opposing electrodes at the time of connection could make sufficient contact, even the bonding was possible when electrically conductive particles were missing by the direct contacting of fine uneven surface of the circuit. Electrically conductive particles of Embodiment Example 2 absorbed unevenness of the circuit and excellent connection was obtained.

[0032] Comparative Example 1

This is similar to Embodiment Example 2, however micro capsule treatment of A-1120 was not provided. In this case, active temperature of the composition (A-1120/3742=10/40) went down to 105°C and

although, the reactivity was improved, storage performance was not good (1 day level (25°C)).

[0033] Embodiment Example 3 and Comparative Example 2

These are similar to Embodiment Example 2 and Comparative Example 1, A-1120 was replaced by ELM120 (multi functional amino epoxy, made by SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD., brand name) and used. Embodiment Example 3 displayed both good storage and reliability. In Comparative Example 2, micro capsule treatment of ELM120 was not provided. In this case, active temperature went down to 116°C and although the reactivity was improved, storage performance was bad (several days at 25°C).

[0034] Embodiment Example 4 and Comparative Example 3

These are similar to Embodiment Example 1 through 3, A-1120 was substituted by A-186 (silane coupling agent having alicyclic epoxy group, made by Nippon Unica Co., brand name) and 3742 was substituted by p-acetoxy phenyl benzyl methyl sulfonium salt and liquid epoxy resin and they were dispersed at 10/30* (active temperature 115°C). Embodiment Example 4 obtained both the good storage and reliability. Comparative 3 was not provided micro capsule treatment and although active temperature went down and reactivity was improved, storage performance was bad (1 day at 25°C).

**Translator's note; this statement is not clear.*

[0035] Embodiment Example 5 and Comparative Example 4

Similar to Embodiment Example 4, A-186 was substituted by ERL-4221 (alicyclic epoxy resin, made by Union Carbide Co. Ltd., brand name). Embodiment Example 5 obtained both the good storage and reliability. Comparative Example 4 was not pro-

vided with micro capsule treatment of A-186. Active temperature went down to 90°C in this case and although the reactivity was improved, storage was bad. (1 day at 25°C)

[0036] Embodiment Example 6 through 9 Similar to Embodiment Example 2, however, the kind of thermoplastic resin and electrically conductive particle were changed. Thermoplastic resins were PKHA (phenoxy resin induced from bisphenol A, molecular weight 25,000, hydroxyl group 6 %, made by Union Carbide Co., Ltd, brand name, abbreviated as PK), PVB-3000K (polyvinyl butyral, molecular weight 30,000, containing hydroxyl group, made by Denki Kagaku Kogyo Co., brand name, abbreviated as PV), Tough Tek M*-1913 (SEBS carboxyl, made by Asahi Chemical Industries Ltd., brand name, abbreviated as M1, **spelling not confirmed*) and WS-023 (acrylic rubber, containing hydroxyl group and carboxyl group, made by Teikoku Kagaku Sangyo Co. Ltd., brand name, abbreviated as WS) and 20 part % of 980 was substituted. Also, for electrically conductive particles, 15 volume parts, surface insulating particle (abbreviated as film) which had 0.3 µm thick styrene type film was added on the surface of the particles of Embodiment Example 2. Above mentioned adhesive composition was made into 50 % solution of toluene/methyl acetate at the ratio of 8/2 and formed on the separator so that the thickness after drying became 20 µm. All of each Embodiment Examples showed good result. In Embodiment Example 6 through 9 (in the order of description of thermoplastic resin), because surface insulating particles were used, addition of large volume of 15 volume parts was possible and securing many particles on very small electrodes was possible.

[0037] Embodiment Example 10 Similar to Embodiment Example 9, however, electrically conductive particle was

changed and nickel of average particle diameter of 3 μ m (abbreviated as Ni) was added for 0.5 volume part. All of each Embodiment Example showed good result.

[0038] Embodiment Example 11 through 12

Similar material with Embodiment Example 9 was used, however manufacturing method was changed. On one surface of PKHA film containing 15 volume parts surface insulating particle, 7 μ m thick layer of WS/3742 at the ratio of 50/50 was formed and on another surface, 7 μ m thick layer of WS/980/A-1120 at the ratio of 40/50/10 was formed. (Embodiment Example 11) Manufactured by substituting A-1120 with 1120 capsule, as well. (Embodiment Example 12). All of each Embodiment Example obtained excellent storage and reliability.

[0039]

[Effect of invention] As explained in detail as above, adhesive composition or film form adhesive and connecting component which used the adhesive can be provided according to this invention.

[Brief explanation of the figure]

[Figure 1] Schematic drawing of cross sectional view of micro capsule showing one

embodiment example of the invention.

[Figure 2] Schematic drawing of cross sectional view of adhesive composition or film form adhesive showing one embodiment example of this invention.

[Figure 3] Schematic drawing of cross sectional view of film form adhesive which shows one embodiment example of this invention.

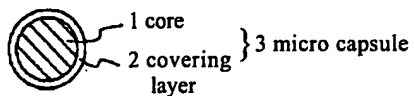
[Figure 4] Schematic drawing of cross sectional view of another film form adhesive which shows one embodiment example of this invention.

[Figure 5] Schematic drawing of cross sectional view of another film form adhesive which showss one embodiment example of this invention.

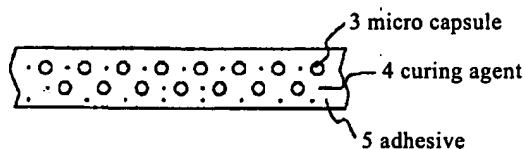
[Legend]

1. core
2. covering layer
3. micro capsule
4. curing agent
5. adhesive
11. adhesive layer
12. curing agent containing layer
13. separator
14. thermally fusing film

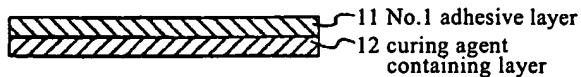
[Figure 1]



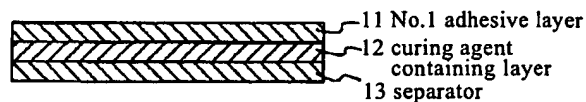
[Figure 2]



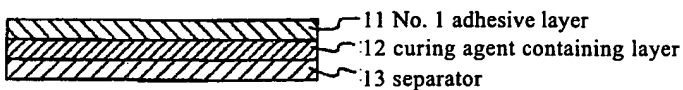
[Figure 3]



[Figure 4]



[Figure 5]



Continuing from the front page

(51)Int.Cl. ⁶	ID Code	Office control number	FI	Location to show technology		
C09J	163/00	JFK	C09J	163/00	JFK	
	201/00	JAQ		201/00	JAQ	

(72) Inventor Fujinawa, Mitsugu
 Hitachi Chemical Co.Ltd. Goshomiya
 Plant, 1150 Goshomiya Oaza, Shimo date shi
 Ibaraki Prefecture

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-291260

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00	J H M		C 0 9 J 7/00	J H M
	J H H			J H H
	J H L			J H L
9/02	J A S		9/02	J A S
11/00	J A U		11/00	J A U

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-105270

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 塚越 功

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(72) 発明者 松田 和也

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(72) 発明者 小林 宏治

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

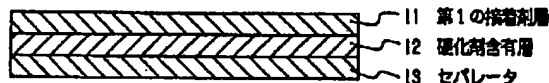
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤および該接着剤からなる接続部材

(57) 【要約】

【課題】 保存性と低温速硬化性の両立が可能な接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤およびこれを用いた接続部材を提供する。

【解決手段】 硬化剤と反応性を有する2種以上の接着剤成分よりなる反応性接着剤組成物において、硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分を、第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る他の接着剤成分から隔離してなる接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤。



【特許請求の範囲】

【請求項1】硬化剤と反応性を有する2種以上の接着剤成分よりなる反応性接着剤組成物において、硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分を、第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る他の接着剤成分から隔離してなる接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤。

【請求項2】硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分をマイクロカプセル化し、第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る他の接着剤成分中に含有してなる請求項1記載の接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤。

【請求項3】片面に硬化剤含有層を形成し、他の面に硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分含有層を形成してなる請求項1又は2に記載の複層構造のフィルム状接着剤。

【請求項4】硬化剤がイミダゾール系であり、第1の接着剤成分がアミノ化合物である請求項1、2又は3に記載の接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤。

【請求項5】硬化剤がカチオン性熱重合開始剤であり、第1の接着剤成分が脂環式エポキシ化合物である請求項1乃至4のいずれかに記載の接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤。

【請求項6】硬化剤との反応性に劣る他の接着剤成分がビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項1乃至5のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項7】請求項1乃至6記載の接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤に対し、0.1～20体積%の導電粒子を含有してなる接続部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存性と低温速硬化性に優れた接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤および接続部材に関する。

【0002】

【従来の技術】保存性と速硬化性の相反する性質を両立させるために、硬化剤を微小容器（マイクロカプセル）により隔離することは従来から行われている。これは、例えばアミン系の硬化剤を核材とし、その表面をポリウレタン系被覆材で隔離したマイクロカプセル型硬化剤をエポキシ樹脂中に分散し、使用時の加熱、加圧、あるいは加熱加圧、および超音波などのエネルギーにより、マイクロカプセルを破壊することにより、硬化剤とエポキシ樹脂とを接触もしくは一体化させて、エポキシ樹脂の硬化反応を開始させるものである。この場合破壊手段を及ぼさない限り、硬化剤とエポキシ樹脂は原則的に接触し難いので保存性も良好である。このようなマイクロカプセル型硬化剤として、例えば特開昭60-99179号公報や特開昭64-70523号公報などに示されるような、エポキシ樹脂とイミダゾール系誘導体を反応させ、その表面をイソシアネート化合物で不活性化したもの

のやアミノ化合物の表面をエポキシ樹脂と反応させ不活性化したものなどが知られている。

【0003】ところで、上記したような保存性と速硬化性に優れた接着剤組成物の用途として、例えば液晶パネルやICチップ等の電子部品において2つの相対峙する電極間に接着剤を配置し、両電極を接続する接続部材がある。この場合、接着剤中に導電性粒子を配合し加圧により接着剤の厚み方向に電氣的接続を得るもの（例えば特開昭55-104007号公報）と、導電性粒子を用いずに接続時の加圧により電極面の微細凹凸の接触により電氣的接続を得るもの（例えば特開昭60-262430号公報）とが知られている。接続部材の接着剤としては、微小な電極接続部の信頼性を維持するために、熱、紫外線、および電子線等のエネルギーで硬化し、耐熱性や耐湿性が良好な反応性接着剤が多用される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】接続部材が必要とする保存性と速硬化性の両立は、近年の接着作業の自動化の著しい進展により要求がますます厳しくなっている。例えば保存性は従来の冷蔵もしくは冷凍保管から、接着作業雰囲気である常温保存で2ヵ月以上である。また速硬化性は従来の170℃20秒程度であるのに対し、170℃10秒以下といった短時間硬化が生産性の向上から求められている。さらに加えて130℃20秒以下といった低温短時間硬化の要求が強い。これは低温硬化が可能であると、例えば液晶や配向膜等の周辺部材に対する熱損傷の防止に有効であり、またプラスチックフィルムやガラスエポキシ等の回路基板の熱膨張による接続時の電極の位置ずれの防止からも重要である。すなわち接続部材として、近年では保存性と低温速硬化性の両立が要求されるが、従来のマイクロカプセル型硬化剤のみの手法では対応が困難になっている。本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、保存性と低温速硬化性の両立が可能な接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤およびこれらを用いた接続部材を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、硬化剤と反応性を有する2種以上の接着剤成分よりなる反応性接着剤組成物において、硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分を、第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る他の接着剤成分から隔離してなる接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤に関し、硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分をマイクロカプセル化して隔離し、第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る他の接着剤成分中に含有してなる接着剤組成物、もしくは片面に硬化剤含有層を形成し、他の面に硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分含有層を形成してなる複層構造のフィルム状接着剤に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】その好ましい実施態様として、本

発明は硬化剤がイミダゾール系であり、第1の接着剤成分がアミノ化合物である接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤あるいは硬化剤がカチオン性熱重合開始剤であり、第1の接着剤成分が脂環式エポキシ化合物である接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤に関する。また、これらの接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤に対し、0.1～20体積%の導電粒子を含有してなる接線部材についても包含する。

【0007】本発明の隔離手段として好ましいマイクロカプセルについて、図1～2を用いて説明する。図1は本発明に用いるマイクロカプセルの模式断面図である。マイクロカプセル3において、核1は硬化剤と最も反応性を有する第1の接着剤成分（後で詳述）であり、被覆層2により全表面が実質的に覆われ核1が外界と隔離される。

【0008】被覆層2は特に限定されないが、ポリスチレン、ゼラチン、ポリイソシアネート等の高分子物質や、ケイ酸カルシウム等の無機物、およびニッケルや銅等の金属薄膜等よりなる。被覆層2の形成方法としては、溶剤蒸発法、スプレードライヤ法、コアセルベーション法、界面重縮合法、in situ重合法などの物理的および/または化学的な一般に公知の方法でよい。

【0009】図2は、本発明の接着剤組成物の一例を示す模式断面図である。マイクロカプセル3は、硬化剤4と第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る他の第2の接着剤成分5中に分散され本発明の接着剤組成物を形成する。

【0010】硬化剤4は、イミダゾール系、オニウム塩系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素-アミン錯体、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミドなど、およびこれらの変性物があり、これらは単独または2種以上の混合物として使用できる。これらは、アニオンまたはカチオン重合型などのいわゆるイオン重合性の触媒型硬化剤もしくは熱重合開始剤と呼ばれ、保存性や速硬化性を得やすく、また化学当量の考慮が少なくてよいことから好ましい。硬化剤としてはその他に、ポリアミン類、ポリメルカプタン、ポリフェノール、酸無水物等や前記触媒型硬化剤との併用も可能である。これらの中では、アニオン型のイミダゾール系のものが非金属系であり、電食をおこし難く、また反応性や接線信頼性の点から特に好ましい。また、カチオン型のオニウム塩系も極めて速硬化性の得られることから、同様に好ましく適用できる。

【0011】イミダゾール系硬化剤としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シア

ノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2,4-ジアミノ-6-（2-ウンデシルイミダゾリル（1））-エチル-8-トリアジン等が例示できる。

【0012】オニウム塩系としては、p-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p-ヒドロキシフェニル-p-ニトロベンジルメチルスルホニウム塩、p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p-メトキシカルボニルフェニルベンジルメチルスルホニウム塩などのスルホニウム塩が挙げられる。

【0013】長期保存性と低温速硬化性という矛盾した特性の両立が要求される本発明のさらに好ましい形態としては、これらの硬化剤を核とし、ポリウレタン系、ポリエステル系等の高分子物質や、Ni、Cu等の金属薄膜およびケイ酸カルシウム等の無機物で被覆したマイクロカプセル型であることである。カプセル型硬化剤の使用に当たって注意すべき点は、カプセルの粒径を例えばフィルム状接着剤の厚みよりも小さくして保存時のカプセル破壊を防止することや、カプセルの被覆層の材質を組成物や溶剤などに対して耐性のあるものとするなどである。

【0014】本発明の当該硬化剤との反応性は、接着剤成分と硬化剤の任意の配合物を試料としてDSC（示差走査熱量計）を用いて、室温から10℃/分で昇温させた時の発熱ピーク温度で示される活性温度で表す。

【0015】マイクロカプセル3における核1は、硬化剤と最も反応性を有する第1の接着剤成分である。これらはメルカプト化合物やポリアミド化合物、水、酸などがある。これらは一般的な選択の目安として、第2の接着剤成分と混合した時に常温でも速やかに反応するものがよく、また以下に述べるように硬化剤に対し特別に速硬化性を示すものがより好ましい。

【0016】硬化剤がイミダゾール系の場合、第1の接着剤成分がアミノ化合物が好ましい。アミノ化合物としては、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジリアミノフェニルメタン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシロキサン、ジグリシジリアニリン、ジグリシジルオルソトリルジン、ヘキサグリシジルメシチレントリアミン等のグリシジリアミン樹脂類、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アモエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤類、イソプロピル（ドデシルベンゼンスルホニル）4-アミノベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジ4-アミノベンゾイルチタネート等のシランカップリング剤類を例示できる。

【0017】硬化剤がカチオン性熱重合開始剤であるオ

ニウム塩系の場合は、第1の接着剤成分が脂環式エポキシ化合物が好ましい。脂環式エポキシ化合物は、その分子中に脂環族基を有し、かつ脂環族基の一部がエポキシ化されている化合物である。例えば、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式のエポキシ樹脂類、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等のカップリング剤類が好ましい。その他エステル化合物類、ポリアミン類を例示できる。

【0018】本発明に用いる硬化剤との反応性に劣る他の第2の接着剤成分としては、エポキシ樹脂が代表的である。エポキシ樹脂は、例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールAやF、D等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリンとフェノールノボラックやクレゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック樹脂が代表的であり、その他グリシジルエステル、脂環式、複素環式、ブロム化、フッ素化エポキシなどの1分子内に2個以上のオキシラン基を有する各種のエポキシ化合物が適用できる。これらは単独または2種以上混合して用いることが可能である。これらエポキシ樹脂は、不純物イオン (Na^+ 、 Cl^- など) や、加水分解性塩素などを300ppm以下に低減した高純度品を用いることが、電食やエレクトロンマイグレーション防止のために好ましい。

【0019】上記したエポキシ樹脂の中では、ビスフェノール型エポキシ樹脂が分子量の異なるグレードが広く入手可能で、接着性や反応性などを任意に設定できることから好ましい。中でもビスフェノールF型エポキシ樹脂は、粘度が特に低いことから流動性を広範囲に設定できることや、液状であり粘着性も得やすいことから特に好ましい。

【0020】その他接着剤組成物中には、熱可塑性樹脂、充填剤、軟化剤、促進剤、老化防止剤、着色剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、カップリング剤およびフェノール樹脂やメラミン樹脂、イソシアネート類などの硬化剤や触媒などを含有することもできる。これらの中では、導電粒子やシリカなどの充填剤およびシラン、チタン、クロム、ジルコニウム、アルミニウムなどの各系のカップリング剤が特に有用である。カップリング剤としては、エポキシ基、およびイソシアネート基含有物が接着性の向上の点から特に好ましい。

【0021】熱可塑性樹脂はフィルム形成やリワーク性の向上を目的に必要なに応じて用いる物であり、適用可能な熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂を含む高分子量エポキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリスルホン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリエーテルイミド、ポリビニル、エポキシアクリ

レート、例えばスチレン等の各種の熱可塑性エラストマーなどがあり、これらの混合物や共重合物でもよい。これら熱可塑性樹脂の分子量は、2000以上がフィルム形成性の点から好ましい。また組成物中に占める割合は、フィルム形成が可能であればできるだけ少量とすべきであり、好ましくは50重量%以下である。

【0022】これらの中で、好ましい実施態様であるフェノキシ樹脂について説明する。フェノキシ樹脂は、分子量が10,000以上の高分子量エポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂と構造が似ていることからエポキシ樹脂と相溶性がよく、また接着性も良好な特徴を有する。分子量の大きいほどフィルム形成性が容易に得られ、また接続時の流動性に影響する溶融粘度を添加量により広範囲に設定できる。ビスフェノールAから導入された一般的なフェノキシ樹脂に比べ、ビスフェノールFからの導入品は、相溶性や流動性の制御が行いやすくさらに好ましい。

【0023】本発明に必要なに応じて用いる粘着付与剤としては、ロジンやテルペンなどの天然物系樹脂、脂肪族、脂環族、芳香族、クマロン・インデン、スチレン系などの重合系樹脂、およびフェノールやキシレン系などの縮合系樹脂などがあり、これらの変性体や誘導体がある。これらは単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。これらは、接着剤系の凝集力を高める点から軟化点40℃以上の固形物が好ましい。

【0024】導電粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子やカーボン等があり、これらおよび非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等に前記した導電層を被覆などにより形成したものでもよい。プラスチックを核とした場合や熱溶融金属粒子の場合、加熱加圧により変形性を有するので接続時に電極との接触面積が増加し信頼性が向上するので好ましい。導電粒子は、0~30体積%、好ましくは接着剤組成物に対し、20体積%以上とすることで均一導電性層とすることや、0.1~20体積%とすることで厚み方向に導電性の異方導電性とすることも可能である。またこれらの粒子の表面に接続時に溶融する絶縁層を形成することもできる。

【0025】本発明の接着剤組成物は一液型接着剤として、中でもフィルム状接着剤として特に有用である。この場合例えば、上記で得た接着剤組成物を溶剤あるいはエマルションの場合の分散液などとして液状化して、離形紙などのセパレータ上に形成し、あるいは不織布等の基材に前記配合液を含浸させてセパレータ上に形成し、硬化剤の活性温度以下で乾燥し溶剤あるいは分散液等を除去すればよい。

【0026】フィルム状接着剤の場合、導電粒子含有層と非含有層による複合層や、硬化性やリワーク性に差を有する複合層とするなどの機能性の分離形成も可能である。フィルム状であると、一定厚みの連続状で形成可能

なため接続作業の自動化が図れるので、接続作業性が向上するなどの利点を有することから好ましい。フィルム状接着剤における本発明の他の隔離手段について、図3～5を用いて説明する。図3～5は、硬化剤含有層12と反応性の高い第1の接着剤成分含有層である第1の接着剤層11を分離して形成してなるフィルム状接着剤である。図3～4の場合、片面に硬化剤含有層12を形成し、他の面に硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分含有層11を形成してなる複層構造のフィルム状接着剤が得られる。この場合、硬化剤含有層12と第1の接着剤層11を相溶性がない構成とする工夫が保存性向上の点から好ましい。

【0027】図4のように、剥離可能なセパレータ13に硬化剤含有層12もしくは第1の接着剤層11のいずれかを形成してもよい。さらに図5のように加熱により熔融するフィルム14の片面に硬化剤含有層を形成し、他の面に硬化剤と最も反応性の高い第1の接着剤成分含有層を形成すると、フィルム14が遮蔽層として存在するのでより好ましい。この場合、フィルム14の熔融温度以上で接続することで各成分が一体化し反応するが、熔融温度以下では隔離されているので良好な保存性が合わせて得られる。

【0028】本発明で得た接着剤組成物を用いた回路や電極の接続について説明する。この方法は、接着剤組成物を基板上の相対峙する電極間に形成し、加熱加圧により両電極の接触と基板間の接着を得る電極の接続方法である。電極を形成する基板としては、半導体、ガラス、セラミックなどの無機物、ポリイミド、ポリカーボネートなどの有機物、ガラス/エポキシなどのこれら複合体の各組合わせが適用できる。

【0029】本発明においては、硬化剤と最も反応性を有する第1の接着剤成分を他の接着剤成分から隔離してなるので、従来困難であった長期保存性と低温速硬化性という矛盾した特性の両立が可能となる。第1の接着剤成分は硬化剤と最も反応性を有し、例えば爆発的に反応が進み反応系全体に対し起爆剤として作用するので、組成物全体の反応性が著しく向上する。また隔離手段がマイクロカプセルの場合、硬化剤と最も反応性を有する第1の接着剤成分をマイクロカプセル化し、第1の接着剤成分に比べ当該硬化剤との反応性に劣る第2の接着剤成分中に前記マイクロカプセルを含有してなる接着剤組成物であり、マイクロカプセルなので組成物もしくはフィルム状接着剤全体への分散性がよく、均一反応が得られ安定した特性が得られる。硬化剤のみをマイクロカプセル化する従来の手法では、被覆層の欠陥を考慮すると、このような硬化剤と最も反応性を有する第1の接着剤成分の導入は、保存性と低温速硬化性の両立が工業的に困難であったが、本発明により可能となる。また本発明の好ましい形態である硬化剤もまたマイクロカプセルとすると、長期保存性と低温速硬化性である本発明の効果が

一層大きく期待できる。さらに、隔離手段が硬化剤含有層12と反応性の高い第1の接着剤成分含有層である第1の接着剤層11を分離して形成の場合、マイクロカプセル化といった面倒な工程が不要のため一定厚みの連続状で製造が可能であり生産性が高い。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0031】実施例1

(1) マイクロカプセルの作製

ポリスチレンの0.5%ジクロロメタン溶液20mlを作製し、これにA-1120(γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー株式会社商品名)に1%水溶液10mlを加え高速攪拌し乳化した。別の容器に1%ジビニルベンゼン水溶液300mlを取り、先の乳化液を加え40℃で8時間攪拌し、ジクロロメタンを蒸発させた。以上の液中乾燥法によりA-1120を核に、表面がポリスチレン(ジビニルベンゼンで架橋)で覆われた粒径約10μmのマイクロカプセルを得た。

(2) 組成物の作製

(1)で得たマイクロカプセル(1120カプセルと略)したものを、エピコートYL-980(ビスフェノールA型高純度液状エポキシ樹脂、加水分解性塩素イオン150ppm、油化シェルエポキシ株式会社製商品名、980と略)と潜在性硬化剤ノバキュア3742(イミダゾール変性体を核とし、その表面をポリウレタン系被膜で被覆してなる平均粒径2μmのマイクロカプセル型硬化剤を液状エポキシ樹脂に分散したマスターバッチ型硬化剤、硬化剤/エポキシ樹脂の比1/2、活性温度132℃、旭化成工業株式会社製商品名、3742と略)を、記述順に固形分比で、10/50/40/0.5となるように混合し組成物を得た(実施例1)。実施例1の組成物100重量部に対し、2体積部の導電粒子(平均粒径5μmのスチレン-ジビニルベンゼン共重合樹脂球の表面に金属薄層を有する、プラと略)を添加攪拌し組成物を得た(実施例2)。

(3) 評価

この組成物を用いて、ライン幅30μm、ピッチ60μm、厚み20μmの銅回路上に銅の薄層を有するフレキシブル回路板(FPC)と、全面に酸化インジウム(ITO)の薄層を有する厚み0.7mmのガラス板とを、130℃-20kg/cm²-20秒により、幅2μmで接続した。この際、あらかじめガラス板の接続部ITO上に、シルクスクリーンで厚み20μmとなるように組成物を塗布形成した。組成物は無溶剤なので形成後の乾燥は不要であった。信頼性は初期抵抗に対する85℃85%RH-1000h後の接続抵抗値の上昇倍率であり、FPCの隣接回路の抵抗200点のx+3σの処理前後の比率が2倍以内を良好レベルとした。保存性は常温(25℃)保存後に上記の信頼性評価を行い、特性に

変化の見られない期間が2ヵ月以上を良好レベルとした。

(4) 結果

実施例1～2は130℃という低温接続であるが、いずれも良好な信頼性であり、保存性と信頼性の両立を得た。実施例1の場合、組成物が無溶剤なので室温でも液状であり、接続時に対抗する電極同士が十分に接触可能なため、回路面の微細凹凸の直接接合により導電粒子のない場合も接続可能であった。実施例2の導電粒子は回路の凹凸を吸収し良好な接続が得られた。

【0032】比較例1

実施例2と同様であるが、A-1120のマикроカプセル処理を行わなかった。この場合、組成物(A-1120/3742=10/40)の活性温度は105℃に低下し、反応性の向上が得られたものの保存性は常温(25℃)1日レベルと悪かった。

【0033】実施例3および比較例2

実施例2および比較例1と同様であるが、A-1120に代えてELM120(多官能アミノエポキシ、住友化学株式会社商品名)を用いた。実施例3は、良好な保存性と信頼性の両立を得た。比較例2はELM120のマикроカプセル処理を行わなかった。この場合、活性温度が116℃に低下し反応性の向上が得られたものの、保存性は常温(25℃)数日レベルと悪かった。

【0034】実施例4および比較例3

実施例1～3と同様であるが、A-1120に代えて、A-186(脂環式のエポキシ基を有するシランカップリング剤、日本ユニカー株式会社商品名)を、また3742に代えてp-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩と液状エポキシ樹脂に10/30(活性温度115℃)となるように分散した。実施例4は良好な保存性と信頼性の両立を得た。比較例3はA-186のマикроカプセル処理を行わなかったため、活性温度は80℃に低下し反応性の向上が得られたものの、保存性は常温(25℃)1日レベルと悪かった。

【0035】実施例5および比較例4

実施例4と同様であるが、A-186に代えてERL-4221(脂環式エポキシ樹脂、ユニオンカーバイド社商品名)を用いた。実施例5は良好な保存性と信頼性の両立を得た。比較例4はA-186のマикроカプセル処理を行わなかった。この場合の活性温度は90℃に低下し反応性の向上が得られたものの、保存性は常温(25℃)1日レベルと悪かった。

【0036】実施例6～9

実施例2と同様であるが、熱可塑性樹脂および導電粒子の種類を変えた。熱可塑性樹脂としてPKHA(ビスフェノールAより誘導されるフェノキシ樹脂、分子量25,000、水酸基6%、ユニオンカーバイド株式会社商品名、PKと略)、PVB-3000K(ポリビニルブチラール、分子量30,000、水酸基含有、電気

化学工業株式会社商品名、PVと略)、タフテックM-1913(カルボキシル化SEBS、旭化成株式会社商品名、M1と略)、WS-023(アクリルゴム、水酸基およびカルボキシル基含有、帝国化学産業株式会社商品名、WSと略)であり、980の20部%を置き換えた。また導電粒子として実施例2の粒子の表面に厚み約0.3μmのスチレン系被膜を有する表面絶縁処理粒子(被覆と略)を15体積部添加した。前記接着剤組成物を、トルエン/酢酸メチル=8/2の50%溶液とし、セパレータ上に乾燥後の厚みが20μmとなるように形成し評価した。各実施例はいずれも良好な結果を示した。本実施例6～9(熱可塑性樹脂の記述順に)では、表面絶縁処理粒子を用いたため、15体積部と多量の添加が可能であり、微小な電極上に多数の粒子を確保することが可能であった。

【0037】実施例10

実施例9と同様であるが導電粒子を変更し、平均粒径3μmのニッケル(Niと略)を0.5体積部添加した。各実施例はいずれも良好な結果を示した。

【0038】実施例11～12

実施例9と同様の材料であるが製法を変えた。表面絶縁処理粒子15体積部含有のPKHAフィルムの片面に、WS/3742=50/50の厚み7μm層を、他の面にWS/980/A-1120=40/50/10の厚み7μm層を形成した(実施例11)。A-1120に変えて1120カプセルについても作製した(実施例12)。各実施例はいずれも良好な保存性と信頼性の両立を得た。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、保存性と低温速硬化性の両立が可能な接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤およびこれを用いた接続部材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すマイクロカプセルの断面模式図である。

【図2】本発明の一実施例を示す接着剤組成物もしくはフィルム状接着剤の断面模式図である。

【図3】本発明の他の実施例を示すフィルム状接着剤の断面模式図である。

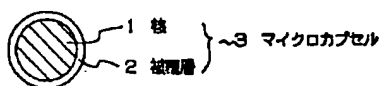
【図4】本発明のさらに他の実施例を示すフィルム状接着剤の断面模式図である。

【図5】本発明のさらに他の実施例を示すフィルム状接着剤の断面模式図である。

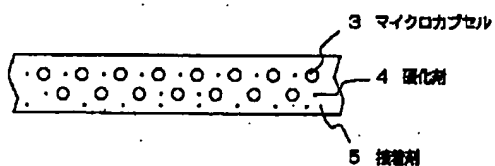
【符号の説明】

- | | |
|-------------|------------|
| 1. 核 | 2. 被覆層 |
| 3. マイクロカプセル | 4. 硬化剤 |
| 5. 接着剤 | |
| 11. 接着剤層 | 12. 硬化剤含有層 |
| 13. セパレータ | 14. 熱溶解性フィ |

【図1】

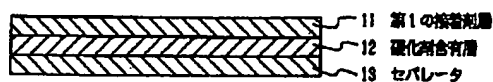


【図2】

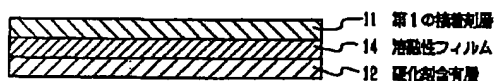


【図3】

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 J 163/00
201/00

識別記号

J F K
J A Q

庁内整理番号

F I

C 0 9 J 163/00
201/00

技術表示箇所

J F K
J A Q

(72) 発明者 藤縄 貢

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内